

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P. V. n° 109.314

Classification internationale



1.542.505

G 03 c

Élément photosensible thermiquement développable. (Invention : Kinji OHKUBO, Takao MASUTA et Junpei NOGUCHI.)

Société dite : FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA résidant au Japon.

Demandé le 6 juin 1967, à 15<sup>h</sup> 53<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 9 septembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 42 du 18 octobre 1968.)

(Demande de brevet déposée au Japon le 6 juin 1966, sous le n° 36.387/1966, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a pour objet un élément photosensible susceptible de procurer des images par la chaleur.

En général, comme élément photosensible, il a été largement fait usage d'un élément dans lequel est utilisé un halogénure d'argent, un tel élément ayant d'excellentes propriétés de sensibilité et de gradation quand on le compare avec un élément photosensible électrophotographique, et plus généralement avec d'autres éléments photosensibles pour la photographie. Toutefois il y a de telles difficultés inhérentes à l'emploi d'un élément photosensible à l'halogénure d'argent, que celui-ci doit être développé dans une solution après exposition, et que l'élément une fois développé doit être soumis à diverses opérations pour éviter que l'image développée se décolore et s'efface, et aussi pour éviter que les arrière-plans s'assombrissent. Ces divers procédés sont généralement dénommés « fixation et stabilisation » en terminologie photographique conventionnelle. C'est pourquoi il est désirable, du point de vue simplicité du processus, d'obtenir une image par un développement à sec qui procure une image stable sans exigence d'opération de fixation et autres.

Pour obtenir un tel résultat, divers efforts ont été antérieurement tentés. L'un d'eux est relatif à une photographie à l'halogénure d'argent dans laquelle le développement et la fixation sont conduits dans un bain unique révélateur et fixateur (selon brevets des États-Unis 2.875.048, Grande-Bretagne 954.453, Allemagne 1.163.142). Un autre essai a été conduit, dans lequel on applique à sec le processus humide utilisé de manière conventionnelle dans la photographie à l'halogénure d'argent, cette application étant décrite aux brevets Allemagne 1.174.159, Grande-Bretagne 943.470 et 951.644. Encore un autre essai a été fait, dans lequel un composé de sel d'argent autre qu'un halogénure est employé comme il est décrit aux brevets des États-Unis 3.152.904, Belgique 663.112,

France P.V. 95.867 du 21 février 1967.

La présente invention est relative à un perfectionnement apporté au dernier essai ci-dessus mentionné, et qui consiste à combiner un sel d'argent organique réductible insensible à la lumière, avec une petite quantité de sel d'argent sensible à la lumière.

Ainsi, un objet de la présente invention est de réaliser une nouvelle composition photographique sensible à la lumière. Un autre objet est de mettre en œuvre une nouvelle méthode de reproduction d'images. Encore un autre objet de l'invention est de réaliser des matériaux photosensibles qui permettent d'obtenir à la fois des copies positives et négatives d'un original. Encore un objet de l'invention est de mettre en œuvre un procédé à sec pour conduire le développement exclusivement par la chaleur, sans recours à aucune autre solution, pour le développement.

De plus, un objet de l'invention est de réaliser un élément photosensible permettant d'obtenir une image stable pouvant être conservée presque intacte sans devoir soumettre l'image développée à la fixation ou à d'autres processus.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront de la description détaillée suivante.

Ces objectifs sont atteints en utilisant un élément photosensible thermiquement développable, constitué d'un support recevant au moins une couche comportant :

a. Un sel d'argent organique réductible et insensible à la lumière;

b. Un halogénure inorganique, susceptible de former un halogénure d'argent photosensible par réaction avec le sel organique réductible insensible à la lumière a;

c. Un agent de réduction;

d. Un élément choisi dans le groupe des acides organiques ou d'un sel de ceux-ci mélangé avec un liant convenable.

Cet élément photosensible thermiquement développable

loppable peut être développé par la chaleur après exposition, pour procurer une image extrêmement stable à la lumière, sans devoir soumettre l'image développée à d'autres processus tels que la fixation ou la stabilisation.

Les investigations conduites pour obtenir l'élément photosensible thermiquement développable ci-dessus mentionné ont conduit à compléter l'objet de l'invention en utilisant un matériau réducteur qui perd sa propriété réductrice par l'irradiation aux rayons ultraviolets par lesquels l'agent réducteur est décomposé. Les agents réducteurs qui ont été antérieurement utilisés avec les éléments photosensibles thermiquement développables, sont : l'hydroquinone, l'hydroquinone de méthyle, l'hydroquinone de phényle, le catechol et similaires, qui n'ont pas la propriété d'être décomposés par l'irradiation aux rayons ultraviolets.

Ainsi, l'élément photosensible thermiquement développable conforme à la présente invention comporte un support recevant au moins une couche contenant :

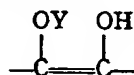
a. Un sel d'argent organique réductible, insensible à la lumière;

b. Un élément sélectionné dans le groupe renfermant un halogénure d'argent et un halogénure

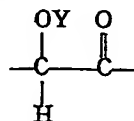
inorganique susceptible de former un sel d'argent sensible à la lumière par réaction avec le sel d'argent organique a;

c. Un agent réducteur susceptible d'être décomposé par l'irradiation aux ultraviolets lui faisant perdre sa propriété réductrice;

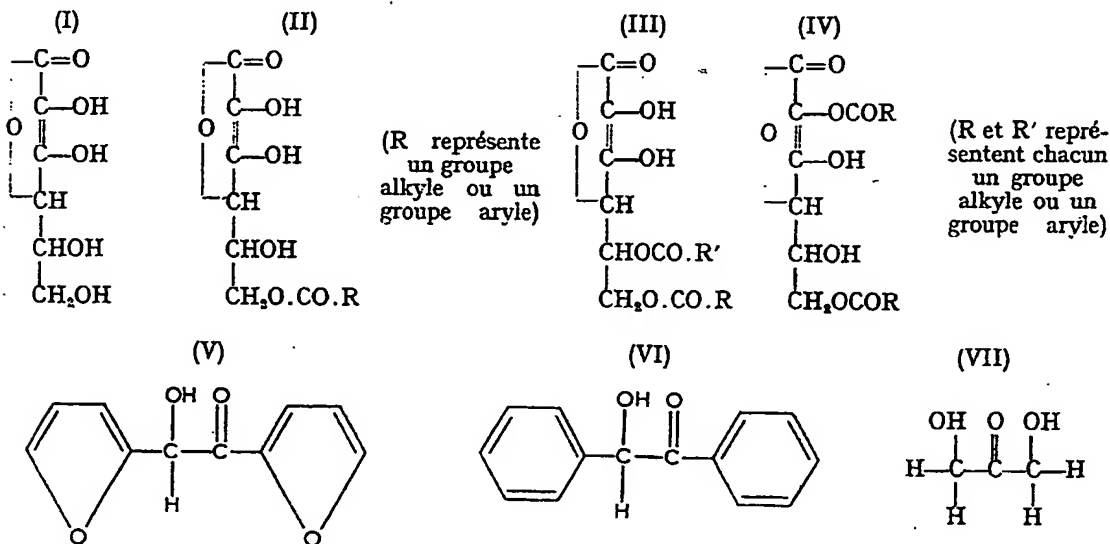
d. Un acide organique ou un sel de celui-ci. L'agent réducteur utilisé dans la présente invention est un composé renfermant un élément choisi, de formule générale :



ou un composé renfermant un élément choisi, de formule générale :



dans lesquels Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe acyl, et sont par exemple : l'acide 1-ascorbique (I), le mono-ester 1-ascorbile (II), le diester 1-ascorbile (III-IV), la furoïne (V), la benzoïne (VI), l'acétone dihydroxy (VII) dont les formules sont respectivement indiquées ci-dessous.



Ces composés ont la propriété de perdre leur pouvoir de développement thermique par décomposition par l'irradiation ultraviolette.

Ces composés sont connus en photographie en couleur comme anti-oxydants (brevets des États-Unis 2.401.713, 2.728.661, 2.923.627, brevet Grande-Bretagne 922.550). Comme agents de développement pour révélateurs liquides (brevets des États-Unis 2.688.549, Grande-Bretagne 430.264), et comme agents de préservation pour révélateurs liquides (Photographie Scientifique et Technique, n° 81,

1955) mais n'ont jamais été utilisés comme éléments photosensibles thermiquement développables.

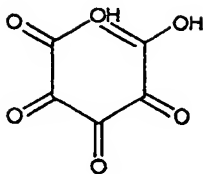
Enfin, il convient de noter que les composés ci-dessus mentionnés sont inappropriés à l'invention, du fait qu'ils n'ont pas la propriété d'être décomposés par une irradiation ultraviolette, bien qu'ils renferment le groupe  $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$  ou le groupe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}$ . Ce sont, nommément : l'aldéhyde glycérine (VIII), l'acide rhodizonique (IX), et le tetrahydroxyquinone (X) dont les formules respectives sont les suivantes :

(VIII)



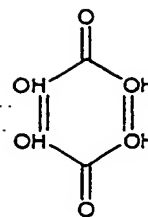
— 3 —

(IX)



[1.542.505]

(X)



Quand l'agent réducteur convenant comme matériau de l'invention, c'est-à-dire susceptible d'être décomposé et de perdre son pouvoir de développement thermique par l'irradiation ultraviolette, est utilisé comme agent réducteur du matériau photosensible thermiquement développable décrit à la demande France P.V. 95.862 du 21 février 1967, le matériau photosensible peut être longuement conservé en stock, même dans des conditions de température élevée et de forte humidité, comparativement aux matériaux photosensibles thermiquement développables conventionnels dans lesquels l'hydroquinone et autres sont utilisés comme agents réducteurs, et également quand le matériau conforme à l'invention est exposé à la lumière d'une lampe tungstène conformément à la méthode usuelle dans laquelle l'image latente est développée, et le matériau irradié pour qu'en résulte la décomposition de l'agent sous l'action des rayons ultraviolets, ou encore à la lumière d'une lampe fluorescente pour lui faire perdre son pouvoir réducteur, le matériau photosensible ainsi obtenu procure une image très stable, même si elle est exposée à la chaleur ou à la lumière.

Au lieu de soumettre le matériau photosensible ainsi exposé et développé, à la lumière, il peut être soumis à une irradiation ultraviolette qui assure fortement la décomposition de l'agent réducteur, l'intensité d'exposition ultraviolette nécessaire pour assurer la décomposition de l'agent réducteur dépend de la proportion d'agent réducteur contenu dans le matériau photosensible, mais dans le cas où l'on utilise une lampe à vapeur de mercure à haute pression de 400 watts, il suffit d'exposer le matériau photosensible développé, pendant 5 minutes en le plaçant à 10 cm de la source.

Un tel matériau photosensible thermiquement développable, renfermant l'agent réducteur selon la présente invention, peut également être utilisé comme matériau auto-positif. C'est ainsi que lorsque le matériau photosensible thermiquement développable de l'invention est exposé aux radiations

ultraviolettes à travers un original transparent, l'agent réducteur des surfaces exposées aux rayons ultraviolets se trouve décomposé, mais l'agent réducteur des surfaces non exposées n'est pas décomposé. Par conséquent, quand le matériau photosensible exposé aux radiations ultraviolettes à travers un original transparent est exposé à une lampe tungstène pendant une courte période, et chauffé, on obtient une image positive directe développée stable de l'original, ce qui établit que le matériau photosensible de l'invention est utilisable comme matériau auto-positif.

Comme sel d'argent insensible à la lumière utilisé dans l'invention il faut citer : les sels d'argent des composés organiques ayant un groupe imino, tels que un sel d'argent de benzotriazol et un sel d'argent d'un halogène méthyl et nitro de benzotriazol substitué et un sel d'argent de saccharine comme décrit dans le brevet France n° 1.512.080 du 21 février 1967, et encore les sels d'argent de composés organiques ayant un groupe carboxylique, tels que le behenate d'argent.

L'halogénure inorganique susceptible de former un halogénure d'argent par réaction avec le sel d'argent insensible à la lumière, est un composé soluble dans l'eau ou dans un solvant organique, de formule générale  $\text{MX}_n$  dans lequel M est de l'hydrogène, ou de l'ammonium, ou un métal tel que strontium, cadmium, zinc, étain, chrome, sodium, potassium, baryum, fer, césium, lanthane, cuivre, calcium, nickel, magnésium, aluminium, antimoine, or, cobalt, mercure, plomb, beryllium; X étant un halogène tel que le chlore, l'iode ou le brome, et n étant la valence de M.

Comme acide organique utilisé dans l'invention il faut citer : les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 9 à 26 atomes de carbone, comme par exemple l'acide peralgonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachique, l'acide béhénique, et cerotique. Parmi eux, ceux qui ont de 12 à 22 atomes de carbone sont particulièrement préférables, celui qui est préféré est l'acide laurique qui a 12 atomes de carbone,

ou l'acide myristique qui en a 14, ou l'acide palmitique qui en a 16, ou l'acide stéarique qui en a 18, ou l'acide arachique qui en a 20, ou l'acide béhénique qui en a 22.

On utilise dans l'invention les acides di-carboxyliques aliphatiques ayant de 4 à 10 atomes de carbone, tels que : l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide sébacique, etc.

La proportion d'agent réducteur est généralement déterminée par le pouvoir réducteur, le taux de sa décomposition à la lumière, le poids moléculaire du composé utilisé. En général, il est préférable d'utiliser l'agent réducteur en proportion de 1/100 à 10 parties en poids, pour une partie en poids du sel d'argent insensible à la lumière. Les proportions des autres constituants sont les mêmes que celles qui ont été prévues à la demande P.V. 95.862 (France), c'est-à-dire qu'elles sont de 1/10 à 1/100.000<sup>e</sup> pour le matériau *b*, de 1/100 à 10 parties pour le matériau *d*, en mélange avec 1/10 à 20 parties en poids d'un liant convenable.

Les exemples suivants présentent les méthodes de préparation préférées pour la réalisation d'élé-

ments photosensibles thermiquement développables conformes à l'invention.

**Exemples 1 à 7.** — Dans chaque exemple on prépare une dispersion uniforme dont la composition est présentée dans le tableau 1, l'élément photosensible thermiquement développable obtenu résultant de l'application de cette dispersion sur un papier photographique, sous une épaisseur sèche de couche de 15 microns; le matériau photosensible ainsi produit est chauffé pour procurer une image négative après exposition à une lampe tungstène. Quand l'image négative ainsi obtenue est exposée à la lumière, le contraste entre les surfaces image et les surfaces d'arrière-plan du matériau ne subit aucune variation. D'autre part, quand le matériau photosensible thermiquement développable ainsi préparé est exposé pendant 5 minutes à une lampe à vapeur de mercure à haute pression de 400 watts, en le disposant à 10 cm de la source, et chauffé comme il est indiqué au tableau, on obtient une bonne image positive. Quand l'image ainsi obtenue est exposée à la lumière blanche, les contrastes en densité entre les surfaces-image et les surfaces arrière-plan de ce matériau ne sont pas changés.

	Exemple n°						
	1	2	3	4	5	6	7
Polyvinyl butyral (solution 10 % dans le méthanol) ml...	60	60	60	60	60	60	45
Sel d'argent benzotriazolyl (dispersion 10 % dans le méthanol) ml.....	15	20	20	20	—	—	—
Sel d'argent de saccharine (dispersion 10 % dans méthanol) ml .....	—	—	—	—	—	20	—
Behenate d'argent (dispersion 10 % dans méthanol) ml...	—	—	—	—	20	—	40
Iodure de strontium (solution à 1.50 N dans méthanol) ml...	15	10	10	10	—	10	—
Iodure de potassium (solution à 1.50 N dans méthanol) ml...	—	—	—	—	10	—	25
Colorant sensibilisateur (1) solution à 0,25 % dans méthanol) ml .....	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1
Acide-l-ascorbique (en g) .....	0,2	—	—	—	—	—	—
Palmitate l-ascorbile (en g) .....	—	0,1	—	0,2	—	—	0,25 et 1
Laurate l-ascorbile (en g) .....	—	—	0,1	—	0,2	—	—
Myristate l-ascorbile (en g) .....	—	—	—	—	—	0,1	—
Acide sébacique (en g) .....	—	—	4	2	—	—	4
Acide adipique (en g) .....	2	2	—	—	3	—	—
Temps de chauffage pour obtenir une image négative, à partir d'un original (en secondes) .....	5	5	10	1	5	5	10
Température (en °C) .....	120	120	110	160	140	120	110
Temps de chauffage pour obtenir une image positive, à partir d'un original négatif (en secondes) .....	5	5	10	1	5	5	10
Température (en °C) .....	120	120	110	160	140	120	110

(1) Composition du colorant sensibilisateur : 5-éthyl-5-méthyl-2-thiazolonyldi-*n*-éthylidène-rhodamine.

**Exemples 8 à 10.** — Chacune des dispersions dont la composition est indiquée dans le tableau ci-après, est appliquée à un papier photographique et séchée. L'épaisseur sèche de l'application étant de 15 microns.

	Exemple n°		
	8	9	10
Polyvinyl butyral (solution 10 % dans le méthanol) ml.....	60	60	60
Sel d'argent benzotriazolyl (dispersion 10 % dans méthanol) ml...	20	20	20
Behenate d'argent (dispersion 10 % dans méthanol) ml.....	—	—	—
Iodure de strontium (solution à 1,50 N dans méthanol) ml.....	10	10	10
Iodure de potassium (solution à 1,50 N dans méthanol) ml.....	—	—	—
Colorant sensibilisateur (le même que précédent) (solution à 0,25 % dans méthanol) ml.....	0,4	0,4	0,4
Furoïne (en g).....	3	—	—
Dihydroxyacétone (en g).....	—	3	—
Benzoïne (en g).....	—	—	0,3
Acide adipique (en g).....	2	2	—
Acide sébacique (en g).....	—	—	4

Quand ces divers exemples sont exposés à une lampe tungstène comme dans l'exemple 1, de bonnes images négatives sont obtenues, et quand ces divers exemples sont exposés à une lampe à vapeur de mercure, de bonnes images positives sont obtenues. Quand les images sont exposées à la lumière blanche, le contraste en densité entre image et arrière-plan n'est pas changé.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un élément photosensible thermiquement développable comportant un support sur lequel est appliquée au moins une couche renfermant :

a. Un sel d'argent organique réductible, insensible à la lumière;

b. Un élément sélectionné, du groupe renfermant un halogénure d'argent et un halogénure inorganique susceptible de former un halogénure d'argent sensible à la lumière, par réaction avec le sel d'argent sensible à la lumière, par réaction avec le sel d'argent organique a;

c. Un agent réducteur susceptible d'être décomposé par une radiation ultraviolette lui faisant perdre sa propriété réductrice;

d. Au moins un élément sélectionné parmi les acides organiques ou les sels de ceux-ci.

2° Élément photosensible thermiquement développable selon 1°, dans lequel l'agent réducteur est sélectionné du groupe de formules générales :  $-C(OY)=C(OH)-$  et  $-CH(OY)-CO-$  dans lesquelles Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe acyle.

3° Élément photosensible thermiquement développable selon 1°, dans lequel l'agent réducteur est

sélectionné du groupe constitué de : l'acide l-ascorbique, le mono-ester l-ascorbile, le di-ester l-ascorbile, la furoïne, la benzoïne, et l'acétone dihydroxy.

4° Élément photosensible thermiquement développable selon 1°, dans lequel le sel d'argent organique réductible et insensible à la lumière est un sel d'argent d'un groupe organique ayant un groupe imino.

5° Élément photosensible thermiquement développable selon 4°, dans lequel le sel d'argent organique ayant un groupe imino, est choisi parmi les groupes constitués du benzotriazole d'argent, ou du sel d'argent de saccharine.

6° Élément photosensible thermiquement développable selon 1°, dans lequel le sel d'argent organique réductible insensible à la lumière est un sel d'argent d'un composé organique ayant un groupe carboxylique.

7° Élément photosensible thermiquement développable selon 6°, dans lequel ledit sel d'argent du composé organique ayant un groupe carboxylique, est le behenate d'argent.

8° Élément photosensible selon 1°, dans lequel ledit acide organique est choisi parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques ayant de 12 à 22 atomes de carbone, ou parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques ayant de 4 à 10 atomes de carbone.

9° Élément photosensible selon 1°, dans lequel ledit halogénure inorganique susceptible de former un sel d'argent sensible à la lumière, est un composé de formule générale  $MX_n$ , dans lequel M est l'hydrogène, le strontium, le cadmium, le zinc, l'étain, le chrome, le sodium, le nickel, le magnésium, l'aluminium, l'antimoine, l'or, le cobalt, le mercure, le plomb ou le beryllium, ou encore un groupe ammonium, ledit X étant un atome halogène, et ledit n étant la valence de M.

10° Procédé pour obtenir un tirage négatif stable à partir d'un original, comportant l'exposition d'un élément photosensible thermiquement développable selon 1°, à une lumière en chauffant ledit élément pendant 1 à 10 secondes, à la température de 110 à 160°, et en l'exposant soit à la lumière solaire, soit à une lumière d'une lampe fluorescente ou d'une lampe à mercure.

11° Procédé permettant d'obtenir un tirage positif stable à partir d'un original comportant l'exposition d'un élément photosensible thermiquement développable selon 1°, à une radiation ultraviolette, en chauffant ledit matériau de 1 à 10 secondes, à la température de 110 à 160°.

Société dite :

FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA

Par procuration :

Office PICARD